

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公表特許公報 (A)

(11)特許出願公表番号

特表平7-501043

第3部門第1区分

(43)公表日 平成7年(1995)2月2日

(51) Int.Cl.⁶
C 01 B 39/42
39/46

識別記号 庁内整理番号
7202-4G
7202-4G

F I

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求(全 8 頁)

(21)出願番号 特願平6-502642
(86) (22)出願日 平成5年(1993)6月29日
(85)翻訳文提出日 平成6年(1994)2月28日
(86)国際出願番号 PCT/US93/06188
(87)国際公開番号 WO94/00384
(87)国際公開日 平成6年(1994)1月6日
(31)優先権主張番号 908, 680
(32)優先日 1992年6月30日
(33)優先権主張国 米国(US)
(81)指定国 E P (A T, B E, C H, D E, D K, E S, F R, G B, G R, I E, I T, L U, M C, N L, P T, S E), J P

(71)出願人 シエブロン リサーチ アンド テクノロジー カンパニー
アメリカ合衆国94120-7141カリフォルニア州サンフランシスコ、ポスト オフィス
ボックス 7141, ア ディビジョン オブ シエブロン ユー. エス. エー. インコーポレイテッド
(72)発明者 ゾーンズ, スティシー
アメリカ合衆国94122-4704 カリフォルニア州 サン フランシスコ, ナインスアベニュー 1874
(74)代理人 弁理士 浅村 皓 (外3名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 低シリカ/アルミナゼオライトをアルミニウム源として使用するゼオライトの製造

(57)【要約】

大きな細孔を有するゼオライトの改良された合成法が開示され、かつ特許請求される。この方法は、アルカリ金属上の原料ゼオライト、窒素含有有機カチオン、シリカ源及び水を含有し、そしてモル比に換算して次の：

$$\begin{aligned} M^+ / SiO_2 &= 0.01 \sim 1.00 \\ OH^- / SiO_2 &= 0.15 \sim 0.80 \\ H_2O / SiO_2 &= 2.0 \sim 1.20 \\ Q / SiO_2 &= 0.10 \sim 1.00 \\ SiO_2 / Y_2O_3 &= 8 \text{ より大} \end{aligned}$$

(式中、M⁺は原料ゼオライトによって供給されたものではないアルカリ金属であり、Qは有機錫型であり、そしてYは原料ゼオライトからのアルミニウムの混合物である。)なる組成を有する反応混合物を調製し；ここで該原料ゼオライトはソーダライトの下部構造を含有し、かつ正四面体原子の密度が約 15 TO₂ / 1000 Å³以下であり；該反応混合物を結晶が形成されるまで結晶化温度に保持し；そして該結晶を回収することから成る。

特表平7-501043 (2)

添書(内容に変更なし)
請求の範囲

1. 次の:

(a) ソーダライトの下部構造を含有し、かつ正四面体原子の密度が約1.5 $\text{TO}_4 / 1000 \text{Å}^3$ 以下である原料ゼオライト、アルカリ金属酸化物、有機鉱型、シリカ源及び水を含有し、そして酸化物のモル比に換算して次の範囲:

$$\text{M}^+ / \text{SiO}_4 = 0.01 \sim 1.00$$

$$\text{OH}^- / \text{SiO}_4 = 0.15 \sim 0.80$$

$$\text{H}_2\text{O} / \text{SiO}_4 = 20 \sim 120$$

$$\text{Q} / \text{SiO}_4 = 0.10 \sim 1.00$$

$$\text{SiO}_4 / \text{Y}_2\text{O}_3 = 8 \text{ より大}$$

(式中、 M^+ は原料ゼオライトによって供給されたものではないアルカリ金属であり、 Q は有機鉱型であり、そして Y は原料ゼオライトからのアルミニウムである。) に入る組成を有する反応混合物を調整し、

(b) 該反応混合物を細孔寸法が7 Å より大である結晶が形成されるまで結晶化温度に保持し、そして

(c) 該結晶を回収する

工程を含んで成る結晶性のアルミノシリケート系ゼオライトの製造法。

2. 前記有機鉱型が、 N^+ が環に組み込まれているか、又は環に直接結合されている1環式又は多環式のテトラアルキルアンモニウム化合物である、請求の範囲第1項に記載の方法。

3. 前記反応混合物が原料ゼオライトによって供給されたものではない追加のアルミニナ源を含有している、請求の範囲第1項に記載の方法。

4. 前記原料ゼオライトが表Iに示されるゼオライトより成る群から選択される、請求の範囲第2項に記載の方法。

5. 前記結晶が約2.0以下シリカ対アルミナのモル比を有する、請求の範囲第1項に記載の方法。

6. 前記結晶が約1.0から約2.0以下のシリカ対アルミナのモル比を有する、請求の範囲第1項に記載の方法。

示される、請求の範囲第1-3項に記載の方法。

1.5. 前記有機鉱型が表I-1に示される鉱型より成る群から選択される、請求の範囲第2項又は第1-1項に記載の方法。

1.6. 前記原料ゼオライトがナトリウム形又はアンモニウム形をしている、請求の範囲第2項又は第1-1項に記載の方法。

7. 前記結晶が約1.4から約2.0以下のシリカ対アルミナのモル比を有する、請求の範囲第1項に記載の方法。

8. 前記原料ゼオライトが約2.0から約2.0以下のシリカ対アルミナのモル比を有する、請求の範囲第1項に記載の方法。

9. 前記原料ゼオライトが約1.0から約1.0のシリカ対アルミナのモル比を有する、請求の範囲第7項に記載の方法。

10. 前記原料ゼオライトがゼオライトA、N-A、ZK-4、ホージャサイト、ZK-5及びローヨー成る群から選択される、請求の範囲第1項に記載の方法。

11. 次の:

(a) ソーダライトの下部構造を含有し、かつ正四面体原子の密度が約1.5 $\text{TO}_4 / 1000 \text{Å}^3$ 以下である原料ゼオライト、アルカリ金属酸化物、有機鉱型、シリカ源及び水を含有し、そして酸化物のモル比に換算して次の範囲:

$$\text{M}^+ / \text{SiO}_4 = 0.01 \sim 1.00$$

$$\text{OH}^- / \text{SiO}_4 = 0.15 \sim 0.80$$

$$\text{H}_2\text{O} / \text{SiO}_4 = 20 \sim 120$$

$$\text{Q} / \text{SiO}_4 = 0.10 \sim 1.00$$

$$\text{SiO}_4 / \text{Y}_2\text{O}_3 = 8 \text{ より大}$$

(式中、 M^+ は原料ゼオライトによって供給されたものではないアルカリ金属であり、 Q は有機鉱型であり、そして Y は原料ゼオライトからのアルミニウムである。) に入る組成を有する反応混合物を調整し、

(b) 該反応混合物を結晶が形成されるまで結晶化温度に保持し、そして

(c) 該結晶を回収する

工程を含んで成る合成ゼオライトSSZ-37及び同ペーパーの製造法。

1.2. 前記反応混合物が追加のアルミニナ源を含有している、請求の範囲第1項に記載の方法。

1.3. 前記原料ゼオライトが表Iに示されるゼオライトより成る群から選択される、請求の範囲第1-1項に記載の方法。

1.4. 前記原料ゼオライトがゼオライトA、X、Y及びローヨー成る群から選

添書(内容に変更なし)

明細書

低シリカ/アルミナゼオライトをアルミニウム源として使用するゼオライトの製造

発明の分野

本発明は結晶性の、大きな細孔のアルミノシリケート系ゼオライトの改良された製造法に関する。更に詳しくは、このアルミノシリケート系ゼオライトはソーダライトの下部構造を有するゼオライトのアルミノシリケートをアルミニナ源として使用する、正四面体原子の密度が約1.5 $\text{TO}_4 / 1000 \text{Å}^3$ 未満である反応配合物から製造される。

発明の背景

ゼオライト系物質が天然及び合成の両ゼオライト物質共に炭化水素の種々のタイプの転化反応に対して触媒特性を有することは過去において既に証明されている。ある種特定のゼオライト系物質は、内部に非常に多数のより小さい空孔が存在する一定の結晶構造を有する規則的な多孔質の結晶性アルミノシリケートである。ここで、それら空孔はそれより更に小さい多数のチャンネルで連結されていることができる。これら細孔の寸法はある特定の寸法を有する分子の吸着をそれより大きな寸法のものの吸着を拒みつつ容認するような寸法であるから、これらゼオライト系分子は「分子篩」として知られるようになり、また更に、例えば炭化水素のクラッキング、アルキル化又は異性化の諸反応における化合物の転化反応の触媒又は触媒担体として使用されつつある。

これらのアルミノシリケートはその正四面体が酸素原子の共有により架橋され、その共有によってアルミニウム原子と珪素原子の総原子数対酸素原子数の比が1:2となっている SiO_4 と AlO_4 の剛直な三次元骨組のものであると述べることができる。アルミニウムを含有するこの正四面体のイオン原子価は結晶内にカチオン、例えばアルカリ金属カチオン又はアルカリ土類金属カチオンを含むことによって釣り合われている。このことは各種カチオン、例えばCa、Sr、Na、K又はLiの数に対するアルミニウムの比が唯一の値となっている場合に

特表平7-501043 (3)

所定のゼオライト構造について、ゼオライトを広い $\text{SiO}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ の組成範囲にわたり製造することは必ずしも可能ではない。ゼオライトは大部分 SiO_4 から構成されるが、それはシリカに対するアルミニウムの置換であって、それによってゼオライトに酸の特性が付与される。

ゼオライトの最大酸度は $\text{SiO}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ のモル比が 1.2 ～ 1.8 のときに得られることはバーソモイフ (Barthomeuf) が証明している (J. Phys. Chem. 1984 年、第 42 頁)。一般に、1.0 ～ 2.0 の $\text{SiO}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ を持つゼオライトがこのモル比の両側の値を持つゼオライトより触媒活性が大きい。 $\text{SiO}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ のモル比を所望とされる範囲に変えようとする試みにおいて、従来法は骨組アルミニウムを置換する幾つかの方法を教示している。これらの方法は大部分がアルミナを結晶性のゼオライト構造から除去し、それによってゼオライトの酸度を低下させる技術から成るものである。米国特許第 5,098,687 号明細書にはゼオライトから骨組アルミニウムを除去し、そして鉄及び/又はチタンを置換する方法が開示される。他の方法は酸若しくは塩基を使用するか、又はそれら両方法の組み合わせを用いてアルミニウムをイオン交換する工程を含む。

上記の方法の例に、米国特許第 3,620,960 号 (沸化モリブデンによるゼオライトの処理)、同第 3,630,965 号 (沸化水素酸によるゼオライトの処理)、同第 3,644,220 号 (アルミニウム、ジルコニアム、チタン、錫、モリブデン、タングステン、クロム、バナジウム、アンチモン、ビスマス、鉄、白金族金属及び希土類元素より成る群から選択される揮発性のハロゲン化物によるゼオライトの処理)、同第 3,575,887 号及び同第 3,702,312 号明細書 (沸化物及び塩化物によるゼオライトの処理) がある。

本発明者は、予想にも、最適の $\text{SiO}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ がゼオライトに後続の処理工程に輸ることなく組み込まれるように反応混合物を調製することが可能であることをここに発見した。

本発明の 1 つの目的は、 $\text{SiO}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ のモル比が約 2.0 以下であるゼオライトを製造することができる方法を提供することである。本発明のもう 1 つの目的は、結晶化の時間が利用された常用の従来法に比較して実質的に短縮され

言うことができる。カチオンの 1 つのタイプはその一部又は全部をイオン交換技術を用いて常法のように別のタイプのカチオンで交換することができる。このようなカチオン交換により、所定のアルミニシリケートの性質をカチオンを適当に選択することによって変えることが可能となった。

ゼオライトの顕著な性質は合成ゼオライトの製造法の開発を導くこととなった。多数の合成ゼオライトが存在し、それらは多くの特許及び刊行物の主題をなしている。限定されるものではないが、このような合成ゼオライトの例に A (米国特許第 2,882,243 号明細書)、X (米国特許第 2,882,244 号明細書)、LZ-210 (米国特許第 4,503,023 号明細書)、SSZ-12 (米国特許第 4,544,538 号明細書)、SSZ-16 (米国特許第 4,508,837 号明細書)、Nu-3 (米国特許第 4,372,930 号明細書) がある。

一般的に言えば、結晶性のシリケート系ゼオライトはアルカリ金属酸化物源、窒素含有カチオン (有機鉄型としても知られる)、アルミニウムの酸化物、珪素の酸化物及び水を含有する溶液を調製することによって合成される。次いで、十分に定められた条件の下で、特定のゼオライト崩壊体固比を用いて所望とされるゼオライトの結晶化を行う。

結晶性の成分はそれらの破壊及び転移に対する抵抗性のために、ゼオライトの合成においては一般に良好な試剤ではないが、時には非常に有用な反応体になる例外的な物質も存在する。これは結晶性物質の非常に大きな表面積といった特徴の結果として生じることもあるし、或いは結晶中に著しい固有の不安定性が存在することによる。結晶の大きさが非常に小さいことも有益な特徴となり得る。

米国特許第 4,689,207 号明細書には以前から、結晶性のシリカであるマガディイト (Magadiite) は高シリカゼオライトの合成に有用な反応体であることが示されていた。米国特許第 4,503,024 号明細書にも天然及び合成ゼオライトであるモルデン沸石、フェリエライト、クリノブチロ沸石、ゼオライト X 及びゼオライト Y からチャバサイト、メルリノイト (merlinoite)、エジンゲトナイト、ZSM-5 及び ZSM-11 を製造する方法が開示される。

るゼオライトの製造法を立証することである。本発明の更にもう 1 つの目的は、十分に結晶化されたゼオライトを製造する再現性のある方法を提供することである。

本発明者は、 $\text{SiO}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ の値が 2 ～ 2.0 の範囲にあるホーワスサイトの構造がこの最大酸度を獲得するための、ゼオライト合成における優れたアルミニウム源となることを発見した。加えて、これらのホーワスサイト物質は、しばしば、従来法が教示する方法を用いたときは製造することができなかった斬新なゼオライトをもたらすことができる。

発明の概要

本発明はアルミニシリケート系ゼオライトの製造法に関する。この本発明の方法は、原料ゼオライト、好ましくはそのナトリウム形又はアンモニウム形のものにして、ソーダライトの下部構造 (substructure) を含有し、かつ四面体原子の密度が約 $15\text{TO}_4/\text{1000\AA}^3$ 以下であるそのような原料ゼオライトと、アルカリ金属酸化物、有機鉄型、シリカ及び水を含有し、そしてモル比に換算して次の組成：

$$\begin{aligned} \text{M}^+/\text{SiO}_4 &= 0.01 \sim 1.00 \\ \text{OH}^-/\text{SiO}_4 &= 0.15 \sim 0.80 \\ \text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_4 &= 20 \sim 120 \\ \text{Q}/\text{SiO}_4 &= 0.10 \sim 1.00 \\ \text{SiO}_4/\text{Y}_2\text{O}_3 &= 8 \text{ より大} \end{aligned}$$

(式中、 M^+ は原料ゼオライトによって供給されたものではないアルカリ金属であり、 Q は有機鉄型であり、 Y は原料ゼオライトからのアルミニウムである。) を有する反応混合物を調製し、この混合物を細孔寸法が 7 \AA より大である結晶が形成されるまで結晶化温度に保持し、そしてその結晶を回収する工程を含んで成る。

本発明は、とりわけ、ソーダライトの下部構造を有し、かつ四面体原子の密度が約 $15\text{TO}_4/\text{1000\AA}^3$ 以下であるゼオライトが 7 \AA より大の細孔寸法を有するゼオライトの合成における反応体として使用することができるという知見に基づく。この原料ゼオライトはそのアルカリ形又はアンモニウム形をしている

のが好ましい。本発明者は、驚くべきことに、反応体として上記の特性を有するゼオライトを使用するこの新規な方法を用いると、ある特定の反応条件下で新規なゼオライトだけを製造することができるにも見いだした。例えば、SSE-37 はこの方法を用いることによって製造されることが知られている。 SSE-37 は出願中の米国特許出願第 3,702,312 号明細書に詳細に記載されている。この米国特許出願明細書の全開示を本明細書において引用、参照するものとする。

発明の詳細な説明

本発明は細孔の大きい結晶性ゼオライトの改良された製造法を目的とするものである。この結晶性ゼオライトは原料ゼオライト、好ましくはそのナトリウム形又はアンモニウム形のものにして、ソーダライトの下部構造を含み、かつ四面体原子の密度が約 $15\text{TO}_4/\text{1000\AA}^3$ 以下であるそのような原料ゼオライトと、アルカリ金属酸化物、有機鉄型、シリカ及び水を含有する水溶液から製造することができる。この反応混合物は酸化物のモル比に換算して次の範囲：

| | 狭い範囲 | 広い範囲 |
|-------------------------------------|------------------|------------------|
| M^+/SiO_4 | $0.20 \sim 0.80$ | $0.01 \sim 1.00$ |
| OH^-/SiO_4 | $0.20 \sim 0.80$ | $0.20 \sim 1.00$ |
| $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_4$ | $20 \sim 50$ | $10 \sim 120$ |
| Q/SiO_4 | $0.10 \sim 0.25$ | $0.1 \sim 1.00$ |
| $\text{SiO}_4/\text{Y}_2\text{O}_3$ | $8 \sim 400$ | > 10 |

(式中、 M^+ は原料ゼオライトによって供給されたものではないアルカリ金属、好ましくはナトリウム又はカリウムであり、 Q は有機鉄型であり、そして Y は原料ゼオライトによって供給されたアルミニウムである。) に入る組成を有する。上記の反応混合物は、場合によつては、ゼオライトによつては供給されない追加のアルミニウム源を含有していることもでき、そのため Y は原料ゼオライト及びその他のアルミニウム源からのアルミニウムである。

本発明に従つて製造することができる結晶性ゼオライトは 7 \AA より大の細孔寸法を有するそのようなゼオライトである。また、これらの結晶性ゼオライトは約 2.0 以下のシリカ対アルミニナモル比を有しているのが好ましい。結晶性ゼオライトは約 1.0 から約 2.0 までのシリカ対アルミニナモル比を有しているのが更に

特表平7-501043 (4)

好ましく、そして約14から約20以下のシリカ対アルミニナモル比を有しているのが最も好ましい。

「大きな細孔」なる用語は7Åより大の細孔寸法を有していることを意味する。このゼオライトの細孔寸法は米国特許第4, 296, 083号明細書に記載される拘束指数 (constraint index) で定めることができる。上記米国特許明細書の開示を本明細書において引用、参照するものとする。一般的にいえば、7Åより大の細孔直徑を有するこのようなゼオライトは拘束指数が1未満である。本発明に従って製造することができるゼオライトの例に、限定するものではないが、SSZ-25、SSZ-31、SSZ-37、ベーター (Beta) 及びZSM-12がある。種々のゼオライトの細孔寸法はW. H. メイア (W. H. Meier) 及びD. H. オルセン (D. H. Olsen) 共著・ゼオライト構造の図表集 (Atlas of Zeolite Structure) (1989年) に見いだすことができる。

ゼオライトSSZ-25及び常法によるその製造は1991年に出願された出願中の米国特許出願第809, 652号明細書に記載されており、その全開示を本明細書において引用、参照するものとする。

ゼオライトSSZ-31及び常法によるその製造は1992年に出願された出願中の米国特許出願第817, 260号明細書に記載されており、その全開示を本明細書において引用、参照するものとする。

ゼオライトSSZ-37及び常法によるその製造は出願中の米国特許出願第号明細書に記載されており、その全開示を本明細書において引用、参照するものとする。

ゼオライトベーター及び常法によるその製造は米国特許第3, 308, 069号明細書及び米国再発行特許第2, 341号明細書に記載されており、その全開示を本明細書において引用、参照するものとする。

ゼオライトZSM-12及び常法によるその製造は米国特許第3, 832, 449号明細書に記載されており、その全開示を本明細書において引用、参照するものとする。

ここで理解すべきは、上記の米国特許及び特許出願を引用、参照し、それらを

オライトの特定のものの例を更に詳しく述べることによって、それら特許及び特許出願の明細書に開示された結晶性ゼオライトの同定をそれらそれぞれのX-線回折図に基づいて行なうとするものである。前記のように、本発明はアルミニウム対シリカのモル比が上記特許及び特許出願の明細書に開示されるものとは異なるだろうそのような触媒の製造を企図するものである。上記特許及び特許出願の引用は従って、開示される結晶性ゼオライトを本明細書において議論されている特定のアルミニウム対シリカモル比を有するものに限定するものと解してはならない。そのモル比はX-線回折の「指纹」によって同定される結晶構造を指すものであって、それによって特定の結晶性ゼオライト物質の同一性が確定される。幾つかの例では、上記の格子定数はアルミニウムの組み込みの結果として大きくなっていることが認められるだろう。

本明細書で用いられている「原料ゼオライト」なる用語は目標とされる生成物たるゼオライトを生成させる、反応混合物中で反応体として使用されるアルミニシリケートを意味する。本明細書において使用されている「生成物たるゼオライト」なる用語は反応混合物から形成される生成結晶性ゼオライトを意味する。

本発明により使用される原料ゼオライトはソーダライトの下部構造を含み、かつ約15TO₄/1000Å³以下の四面体原子密度を有するものである。この原料ゼオライトはA、N-A、ZK-4、ホーワスサイト、X、Y、ZK-5及びロー (rho) であるのが好ましい。原料ゼオライトは、最も好ましくは、A、X、Y及びローである。これらゼオライトのシリカ対アルミニナモル比は約2～約20であるべきである。これらゼオライトのシリカ対アルミニナモル比は好ましくは約2～約10、最も好ましくは約5～約10であるべきである。

ゼオライトA及び常法によるその製造は米国特許第2, 882, 243号明細書に記載されており、その開示を本明細書において引用、参照するものとする。ゼオライトN-A及び常法によるその製造は米国特許第3, 306, 922号明細書に記載されており、その開示を本明細書において引用、参照するものとする。ゼオライトZK-4及び常法によるその製造は米国特許第3, 247, 195号明細書に記載されており、その開示を本明細書において引用、参照するものとする。ゼオライトX及び常法によるその製造は米国特許第2, 882, 244号明

細書に記載されており、その開示を本明細書において引用、参照するものとする。ゼオライトY及び常法によるその製造は米国特許第3, 130, 007号明細書に記載されており、その開示を本明細書において引用、参照するものとする。ゼオライトZK-5及び常法によるその製造は米国特許第3, 247, 195号明細書に記載されており、その開示を本明細書において引用、参照するものとする。ゼオライトであるロー及び常法によるその製造は米国特許第3, 904, 738号明細書に記載されており、その開示を本明細書において引用、参照するものとする。

反応混合物におけるアルミナ源として、ソーダライトの下部構造を有し、かつ約15TO₄/1000Å³以下の四面体原子密度を有するゼオライトの使用は高純度の結晶性分子篩、即ちゼオライトの製造を可能にする。このアルミナ源の相対的に低い熱水安定性に起因して、生成物たる結晶性ゼオライトが相対的に急速に生成し、このことが同じ焼型を用いる反応及び通常の又は従来のゼオライトの製造法を用いて得られる生成物と比較して小さい結晶系の形成を可能にする。

本明細書において使用されている「ソーダライトの下部構造」なる用語は棱36個、頂点24個、正方形面6つ及び六角面8つを有する、各頂点に四面体原子が配置されている欠陥八面体を意味する。四面体原子間に酸素原子が配置されているが、それら酸素原子は必ずしも縁に存在している必要はない。

各種ゼオライト構造体の四面体原子の密度はD. W. ブレック (D. W. Breck) 著・ゼオライトの分子篩 (Zeolite Molecular Sieves) (1984年) に更に詳細に与えられており、その開示を本明細書において引用、参照するものとする。

ソーダライトの下部構造を有し、かつ約15TO₄/1000Å³以下の四面体原子密度を有するゼオライトの使用は比較的低濃度の有機焼型を反応混合物中に存在せしめるのを可能にする。焼型はもっと少量で使用することができるので、また原料ゼオライトはアルカリ金属形、好ましくはナトリウム形のみならずアンモニウム形又はそれらの混合物としても使用することができるので、一層低コストで結晶性ゼオライトを得ることができる。

理論に限定されるつもりはないが、ソーダライトの下部構造を有し、かつ約1

5TO₄/1000Å³以下の四面体原子密度を有するゼオライトはその構造内から、多數の高シリカゼオライトを製造するのに使用することができる正しいアルミニシリケートの形成単位に寄与するだろう。この原料ゼオライトの構造の高さに多孔質であるという面を利用することによって、そして4級有機アンモニウムカチオンの存在下において、原料ゼオライトを新しい三次元ゼオライト構造に転化させることができる。

本発明により使用されるアルカリ金属酸化物源は、例えばナトリウム、リチウム又はカリウムの水酸化物、酸化物、炭酸塩、ハロゲン化物 (例えば、塩化物及び臭化物)、硫酸塩、硝酸塩、酢酸塩、硅酸塩、アルミニン酸塩、磷酸塩及びカルボン酸塩であることができる。

目標とされるゼオライト生成物を製造するに際して、使用される焼型はゼオライトの製造において普通に使用されるタイプのものであるべきである。広く定義されるパラメーター内で日常的な実験が必要であろう。有機焼型のカチオン源は、反応混合物からの結晶化の結果得られる特定のゼオライト生成物に依存するが、一級、二級若しくは三級の各アミン又は四級アンモニウム化合物であることができる。焼型は四級アンモニウム化合物であるのが好ましい。有機焼型はN+が環に組み込まれているか又は直接結合されている1環式又は多環式のテトラアルキルアンモニウム化合物であるのが最も好ましい。四級アンモニウムカチオンに加えて、塩基性pHの条件下で可溶性かつ安定である他のタイプの焼型もこの反応混合物において使用することができる。限定するものではないが、適当なカチオンの例が表1-1に掲載されている。

典型的な珪素酸化物源に珪酸塩、シリカヒドロゲル、硅酸、コロイドシリカ、煙霧シリカ、テトラアルキルオルソシリケート及びシリカ水酸化物がある。

使用することができるが、必要とされるものではない、反応混合物についての典型的なアルミニウム酸化物源にアルミニン酸塩、アルミナ及びアルミニウム化合物、例えばアルミニウムで被覆されたシリカコロイドがある。

水酸化物イオン/シリカのモル比を計算するに際しては、OH⁻がNaOHとして、四級アンモニウム水酸化物として、硅酸ナトリウム (NaOH+SiO₄) として、アルミニン酸ナトリウム (NaOH+Al₂O₃) として又は同様の

OH^- 源として添加されたかどうかにかかわらず、 OH^- のモル数を合計することによって水酸化物を計算し、それより添加された酸の合計モル数を差し引くのが普通である。酸は単純に HCl 、 HNO_3 、 H_2SO_4 、酢酸等として加えてよいし、或いは硫酸アルミニウム ($\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$)、塩化アルミニウム ($\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{HCl}$)、硝酸アルミニウム ($\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{HNO}_3$) 等として添加してもよい。特に、この計算においてアミンのような有機塩基に対する寄与はない。

本発明の有用性は、四級アンモニウムカチオンに関して從来法で認められていた OH^-/SiO_4 比より小さい OH^-/SiO_4 比において見いだされるけれども、それは本発明が理想的に適合するアミンに関するものである。0.01 の OH^-/SiO_4 比を有する反応混合物中に存在するアミンは酸が更に添加されるとプロトン化される。この追加の酸が存在するアミンより多くなるまで pH は 7 より大きくなる。

アミンを考慮しない従来の計算では、そのために酸の総モル数はその反応混合物中に加えられた水酸化物のモル数を越えることが可能であり、引き算はそのため見掛け上「負」の OH^-/SiO_4 比をもたらすだろう。水性混合物中の水酸化物の負のモル数 (リットル当たり) は常に正であって、酸のリットル当たりのモル数で除して 10^{-4} に等しいから、負の比は勿論あり得ない。本発明者は反応混合物の組成を記述するに際して既に確立されている約束を守って添加水酸化物より多く添加される酸の量を H₀ (追加) / SiO_4 比で定義し、また負の OH^-/SiO_4 比の不可能性を認識してこの OH^-/SiO_4 比の値をゼロと定めた。

臨時の実験者にあっては、ゼオライトの結晶化の当事者は周知のように、広く定義された組成範囲内で可能な組み合わせがどれも等しく有効であるとは限らないことに注意しなければならない。幾つかの組み合わせは実際うまく行かないか、又は実際的でないものである。

反応条件には反応混合物を約 7.0 ～ 30.0 °C の温度まで保温し、約 1 時間～ 18.0 日という時間加熱することが含まれる。温度は約 12.0 ～ 約 27.0 °C が好ましい。ゼオライトの結晶化中、反応混合物を操作してもよいし、所望によっては、

復元を使用せずに結晶化させてもよい。更に、所望によっては、所望とされるゼオライトの結晶の種を反応混合物に添加してもよい。

本発明の改良された方法により製造されるゼオライトは水素形で有機化合物の転化に使用することもできるし、或いはそれらゼオライトを塩基で交換又は含浸してアンモニウム又は完全補足量の金属カチオンを含有するようになることができる。塩基交換後にこの触媒を焼成するのが望ましい。存在することができる金属カチオンには元素の周期律表、第 I 族～第 V 族～第 VI 族の金属、特に稀土類金属のカチオンが全て包含される。しかし、第 I A 族金属の場合カチオン含量を決して、触媒を効果的に失活させてしまうほど大量としてはならない。

多くの触媒の場合のように、本発明の改良された方法で製造された改良された触媒を幾つかの有機化合物の転化プロセスで用いられる温度、その他の条件に抵抗性の他の物質と配合するのが望ましい。そのようなマトリックス物質に活性化及び不活性な物質、及び合成分は天然産のゼオライト、並びに無機物質、例えばクレー、シリカ及び/又は金属酸化物がある。後者の無機物質は天然産のものであってもよいし、或いはシリカと金属酸化物との混合物を含めてゼラチン状の沈殿、ゾル又はゲルの形を取っていることもできる。不活性な物質が、所予のプロセスにおいて転化量を、反応速度を制御する他の手段を用いすとも生成物を経済的かつ組織的に得ることができるように制御する希釈剤として使うに適している。ゼオライト物質は、主として、天然産のクレー、例えばペントナイト及びカオリンに組み込まれている。これらの物質、即ちクレー、酸化物等は一部は触媒のバインダーとして機能する。良好な圧縮強さを有し、從って触媒が流動化された系におけるような触媒を処理に際して問題を引き起こす粉末状の物質に破壊する傾向がある奇跡的な取り扱いを受けるプロセスにおいても使用することができるそのような触媒を提供することが望ましいだろう。

本発明により製造される改良されたゼオライトと複合させることができる天然産クレーにモンモリロナイト族及びカオリン族のクレーがあり、これにはアベントナイト、並びにディキシー (Dixie) クレー、マクナミー (McNamara) クレー、ジョージア (Georgia) クレー及びフロリダ (Florida) クレー、又は主たる鉱物質成分がハロサイト、カオリナ

イト、デッカイト、ナクライト又はアナウキサイトである他のクレーとして一般に知られるカオリンがある。このようなクレーは採掘当初のままの、又は焼成、酸処理若しくは化学的処理に初めて付された生の状態で使用することができる。

上記の物質に加えて、本発明により製造されるゼオライトは 1 種又は 2 種以上の多孔質のマトリックス物質と複合させることができる。多孔質のマトリックス物質として、アルミナ、シリカーアルミナ、シリカーマグネシア、シリカージルコニア、シリカーソリヤ、シリカーベリリア、シリカーチタニア、チタニアーアジルコニア並びに 3 成分系組成物、例えばシリカーアルミナーソリヤ、シリカーアルミナージルコニア、シリカーアルミナーマグネシア及びシリカーマグネシアーアジルコニアのようなものがある。このマトリックスは共-ゲル (cogel) の形をしていけることができる。これら成分の内の 1 種とこれら成分の他のもの及び/又はクレーとの混合物も使用することができるだろう。ゼオライトと無機酸化物のゲルマトリックス及び/又はクレーとの相対割合は広い範囲で変わるが、この場合結晶性アルミナシリケートの含量は複合体の約 1 ～ 約 90 重量% の範囲、更に通常は約 2 ～ 約 50 重量% の範囲である。

本発明の改良された方法により製造されるゼオライトは種々の有機化合物の転化プロセス、例えば炭化水素化合物及び含酸素化合物 (oxygenate)、例えばメタノールの転化プロセスにおいて価値のある触媒又は触媒成分である。そのようなプロセスには、例えば芳香族化合物のオレフィンによるアルキル化：常態でガス状であるオレフィン及びパラフィンの芳香族化：常態で液体である低分子量のパラフィン及びオレフィンの芳香族化：芳香族化合物、パラフィン及びオレフィンの異性化：芳香族化合物の不均化：芳香族化合物のトランスアルキル化：オレフィンのオリゴマー化：クラッキング及び水添クラッキングがある。上記触媒プロセスは処理される有機仕込み物を高級化するものであるから、それらプロセスは全て価値のあるものである。

本発明により製造されるゼオライトを触媒として使用する改質油 (reformer) のこの高級化法は、5.00 ～ 約 11.00 °F、好ましくは約 5.50 ～ 約 10.00 °F の温度での、添加水素を有するか又は有しない改質油又はリホーマー (reformer) の流出液との処理における接触を作ら。

このような操作における反応圧力は一般に約 2.5 ～ 約 20.00 psig、好ましくは約 5.0 ～ 約 10.00 psig の範囲内にある。時間当たりの液体空間速度、即ち時間当たりかつ触媒容積当たりの炭化水素の液体容積は約 0.1 ～ 約 2.50、好ましくは約 1 ～ 約 1.00 である。この方法には水素は不可欠ではないけれども、水素を使用するときは、使用される水素対炭化水素仕込みモル比は約 0.1 ～ 約 8.0、好ましくは約 1 ～ 約 1.0 である。

オレフィン、即ち 2 ～ 10 個の炭素原子を有するオレフィンのオリゴマー化は本発明に従って製造されるゼオライトを触媒として使用することによって効果的に行われる。このような反応は約 5.50 ～ 約 11.50 °F の温度、約 0.1 ～ 約 10.00 psig 及びおおよその範囲として約 0.1 ～ 1.00 の時間当たりの重量空間速度で行うのが適当である。

ハロゲン化アルキル、アルコール又はオレフィンのようなアルキル化剤による芳香族炭化水素、例えばベンゼンのアルキル化も老化の少ない触媒として本発明において製造されたゼオライトの存在下で容易に行われる。アルキル化条件には約 4.00 ～ 約 10.00 °F の温度、約 2.5 ～ 約 10.00 psig の圧力、2 ～ 2.00 の芳香族炭化水素/アルキル化剤のモル比及びおおよその範囲として約 0.5 ～ 5.0 のアルキル化剤の時間当たり重量空間速度がある。

キシレンの異性化が本発明に従って製造された触媒としてのゼオライトの存在下で行うのに適したもう 1 つの反応である。異性化条件として約 3.00 ～ 約 9.0 °F の温度、約 2.5 ～ 約 10.00 psig の圧力及びおおよその範囲として 0.2 ～ 1.0 の時間当たり重量空間速度が挙げられる。

例えばトルエンのような芳香族化合物は本発明において製造されたゼオライトの存在下で約 4.50 ～ 約 11.00 °F の温度、約 5.0 ～ 約 8.00 psig の圧力及びおおよその範囲として約 0.1 ～ 約 2.0 の時間当たり液体空間速度の下で不均化することができる。脂肪族の炭化水素も本発明の改良された方法で製造されたゼオライトの存在下、約 3.50 ～ 約 8.00 °F の温度、0 ～ 約 3.00 0 psig の圧力及び約 0.1 ～ 約 5 の時間当たり液体空間速度において不均化することができる。

本発明において製造されたゼオライトを触媒として用いる有機化合物の転化

特表平7-501043 (6)

応がクラッキングである場合、触媒転化反応条件は約700～約1200°F、好ましくは約800～約1000°Fの温度、ほぼ大気圧～約200psiの圧力及び約0.1～約50t⁻¹、好ましくは約1～約10t⁻¹の時間当たり液体空間速度という条件を含めてある特定の範囲内に維持されるべきである。転化反応が水添クラッキングである場合、触媒転化反応条件は約400～約100°F、好ましくは約500～約850°Fの温度、約500～約3500psiの圧力、約0.1～約10t⁻¹、好ましくは約0.2～約5t⁻¹の時間当たり液体空間速度及び約1000～約20,000scf/bbl、好ましくは約3,000～約10,000scf/bblという条件を含めて若干異なる範囲内に維持されるべきである。

場合によっては、本発明により製造されたゼオライトに水素化/脱水素化配合剤を加えるのが望ましいだろう。使用される水素化/脱水素化配合剤は臨界的なものではなく、触媒全体を基準として約0.01～約30重量%の範囲であることができる。各種の水素化配合剤が基材同時ゲル化(base cogellation)、一方の成分と他方の成分との機械的混合等のような周知の技術を用いてゼオライト及び/又はマトリックスと、水素化配合剤の緊密な接触を与える実行可能な方法で混合させることができる。水素化配合剤はクロム、モリブデン、タンゲステン等を含む元素の周期律表〔フィッシャー・サイエンティフィック社(Fisher Scientific Company)、Cat. No. 5-702-10、1978年〕第VIA族: 亜鉛及びカドミウムを含む第IB族: コバルト、ニッケル、白金、パラジウム、ルテニウム、ロジウム、オスミウム及びイリジウムを含む第VIIIB族: ゲルマニウム及び錫を含む第VIB族に入る金属、同金属の酸化物及びスルフィド、並びに第VIA族及び第VIIIB族の金属、同金属のスルフィド及び酸化物の組合せ、例えばニッケル-タングステン-スルフィド、コバルト酸化物-モリブデン酸化物等を含し得る。使用前の予備処理は存在する水素化配合剤に依存して変わる。例えば、ニッケル-タングステン、コバルト-モリブデン、白金及びパラジウムのような配合剤に関する限りは、触媒をスルフィド化するのが望ましいだろう。白金又はパラジウムのような金属に関する限りは、水素化工程も用いることができる。これ

らの技術はこの技術分野で周知であって、常法のよろしくして達成される。

以上の説明、及び特に実施例は例証の目的だけのために示されるものであって、本発明を何等かの理論に限定することを意味せず、代わって本発明は本願において特許請求されるものに限定されるものである。当業者には本発明の多數の変更及び改変は明白であろう。それら変更及び改変は本明細書に記載される発明の精神と範囲から逸脱することなしにし得るものである。

実施例1

この実施例においては、ゼオライトベーターを本発明に従って製造した。即ち、ナトリウムYゼオライト〔ユニオン・カーバイド社(Union Carbide Corporation)からY-52として入手〕0.50gをH₂O・8mL、1M・NaOH 4.00g及びバンコ(Banco)珪酸ナトリウム5gに加えた。これらの成分をバル(Paraff)4749圧力反応器のテフロン(Teflon)ライナーの中で混合した。この混合物に有機鉄型A36(表11に示す)3ミリリットルを加え、そして反応器を封止し、45rpmで攪拌しながら130°Cで5日間加熱した。冷却すると、生成物が滤過によって回収され、これを数回洗浄後乾燥した。X-線回折は、この生成物はベーターゼオライトであることを示した。

実施例2

この実施例においては、ゼオライトSSZ-37を本発明に従って製造した。即ち、鉄型B71の0.66M溶液4.5g、水2.01g及び1N・NaOH 0.76gをバル4749反応器のテフロンカップに加えた。この溶液にカボシル(Cabosil)M5・0.74gを混入し、続いてLZ-210ゼオライト0.253gを添加した。反応混合物を160°Cまで加熱し、ブルー(Blue)Mオープン中で拂(spin)で43rpmで回転させた。20日後、沈降した生成物が得られ、その反応混合物を滤過し、繰り返し洗浄し、そして乾燥して生成物0.867gを得た。この生成物はX-線回折でSSZ-37であると決定された。

実施例3～5

以下に概説される一般的手順を用いて表11に示される種々のゼオライトを製

造する。これらの実施例で使用された鉄型は表11に具体的に記載されるものである。表1は考えられる種々の原料ゼオライトの性質を示すものである。

表11に示される有機鉄型1.5ミリモルをH₂O・7mL及びNaOH 1.5mmと混合する。その中にカボシル0.72gを加え、そして表1に示される原料ゼオライト0.28gをアルミニウム源として加える。Si:O/A1:O₂比は3.5である。この混合物を170°Cに昇温し、6日前43rpmで加熱する。回収された生成物は表11に示される通りである。

表1
原料ゼオライト

| ゼオライト | 骨組密度(g/cc) |
|---------|------------|
| A | 1.27 |
| N-A | 1.3 |
| ZK-4 | 1.3 |
| ホーワスサイト | 1.27 |
| X | 1.31 |
| Y | 1.25～1.29 |
| ZK-5 | 1.46 |
| ロー | 1.45 |

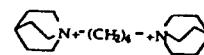
* 骨組密度は水和ゼオライトの単位格子の寸法と骨組合量だけに基づく。密度は10倍されて四面体/1000Å³の単位で与えられている。

表11

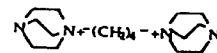
| 実施例No. | 有機カチオン | 原料ゼオライト | 温度 | 生成物 |
|--------|--------|---------|-----|---------|
| 3 | B57 | LZ-210 | 160 | SSZ-25+ |
| 4 | B27 | Y52 | 160 | ZSM-12 |
| 5 | M46 | Y52 | 160 | ZSM-12 |

表11
有機鉄型カチオン

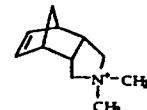
A15



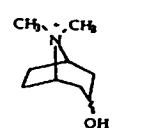
A36



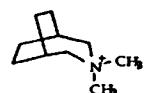
B09



B14



B19



B27

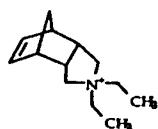
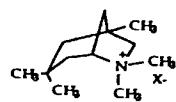
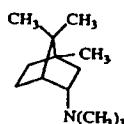


表111(続き)
有機鋏型カチオン

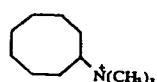
B36



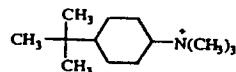
B57



M46



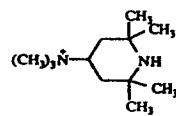
L28

表111(続き)
有機鋏型カチオン

T06



G16



本発明生成物のクラッキング活性は非常に高度で、従来の方法を越える改良があることを証明することができる。即ち、実施例6及び7はヘリウムより成るキャリアーガスを用いる順流反応器中、大気圧において行った50/50 n-ヘキサン/3-メチルベンタン(容量/容量)のクラッキングを示すものである。ヘリウム対供給原料比は6であった。この試験は20~40メッシュの触媒チップを用い、0.68 WHSV⁻¹で行った。触媒は1000°Cまで乾燥した後表Vに記載される温度で試験される。

触媒の製造は製造されたままの有機ゼオライトを空気中で1100°Fに昇温、焼成することから成る。~1モル濃度のNH₄NO₃(50cc/gmゼオライト)を用いて4回のイオン交換を各々100°Cにおいて2時間行う。乾燥されたNH₄⁺オライトを次に前節で説明したように処理する。

表V

| 実施例 No. | ゼオライト ペーター | 温度 °F | 転化率 % | 時間 | |
|------------|-------------------|----------|----------|-----|---|
| | | | | 6 | 7 |
| 6 | ペーター | 500 | 79.6 | 40分 | |
| 7 | ペーター ^a | 500 | 50 | 40分 | |

^a このペーターゼオライトは従来法(米国特許第3,308,069号)によ

って製造されたもので、全く実施例6の通りに触媒製造のための処理が施された。この物質のSiO₂/Al₂O₃は典型的には約2.7であった。

手 続 補 正 書 (自発)

平成6年5月18日

特許登録第502642号

1. 事件の表示

平成6年特許登録第502642号
PCT/US93/00168

2. 発明の名称

低シリカ/アルミニナゼオライトをアルミニウム源として
使用するゼオライトの製造

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

氏名(名称) シエラロン・リサーチ アンド テクノロジー カンパニー

4. 代理人

居 所 〒100 東京都千代田区大手町二丁目2番1号
新大手町ビルディング 331
電 话 (3211) 3651 (代表)
氏 名 (6669) 井理士 226-0001

5. 補正命令の日付

6/19

6. 補正により増加する請求項の数

7. 補正の対象

明細書、請求の範囲及び要約書翻訳文

8. 補正の内容 別紙のとおり

明細書、請求の範囲及び要約書翻訳文の添付(内容に変更なし)



| 国際調査報告 | | International application No. PCT/US93/06188 | | | | | | | | | |
|--|---|---|----------|---|-----------------------|---|---|------|---|---|------|
| <p>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC: C01B 33/74 US: 432/706,712,716,717 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classifications and IPC.</p> | | | | | | | | | | | |
| <p>B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (check/initial system followed by classification symbols) U.S. : 432/706,712,716,717</p> | | | | | | | | | | | |
| <p>Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched</p> | | | | | | | | | | | |
| <p>Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)</p> | | | | | | | | | | | |
| <p>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</p> <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th style="text-align: left; padding: 2px;">Category</th> <th style="text-align: left; padding: 2px;">Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passage</th> <th style="text-align: left; padding: 2px;">Relevant to claim No.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td style="padding: 2px;">Y</td> <td style="padding: 2px;">US-A, 4,503,024 (Bourgogne et al.) 05 March 1985. See col. 2, line 26 to col. 3, line 68.</td> <td style="padding: 2px;">1-16</td> </tr> <tr> <td style="padding: 2px;">Y</td> <td style="padding: 2px;">Zeolites, 04 October 1983, Volume 3, number 4, Lok et al. "The Role of Organic Molecules in Molecular Sieve Synthesis" pages 282-291, especially pages 282-286.</td> <td style="padding: 2px;">1-16</td> </tr> </tbody> </table> | | | Category | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passage | Relevant to claim No. | Y | US-A, 4,503,024 (Bourgogne et al.) 05 March 1985. See col. 2, line 26 to col. 3, line 68. | 1-16 | Y | Zeolites, 04 October 1983, Volume 3, number 4, Lok et al. "The Role of Organic Molecules in Molecular Sieve Synthesis" pages 282-291, especially pages 282-286. | 1-16 |
| Category | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passage | Relevant to claim No. | | | | | | | | | |
| Y | US-A, 4,503,024 (Bourgogne et al.) 05 March 1985. See col. 2, line 26 to col. 3, line 68. | 1-16 | | | | | | | | | |
| Y | Zeolites, 04 October 1983, Volume 3, number 4, Lok et al. "The Role of Organic Molecules in Molecular Sieve Synthesis" pages 282-291, especially pages 282-286. | 1-16 | | | | | | | | | |
| <p><input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.</p> | | | | | | | | | | | |
| <p>* Special categories of cited documents</p> <p>'A' documents defining the general state of the art which is not considered to be of prior relevance</p> <p>'B' documents published on or after the international filing date which are cited to establish the priority date of another document or which is cited to establish the publication date of another document or which is cited to establish the priority date of another document or which is cited to establish the publication date of another document</p> <p>'C' documents of particular relevance to the claimed invention which are cited to establish the priority date of another document or which are cited to establish the publication date of another document</p> <p>'D' documents relating to an application, an exhibition or other event</p> <p>'E' documents published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>'F' documents member of the same patent family</p> | | | | | | | | | | | |
| <p>Date of the serial compilation of the international search 02 SEPTEMBER 1993</p> | | <p>Date of mailing of the international search report 29 SEP 1993</p> | | | | | | | | | |
| <p>Name and mailing address of the IBA/AUS Commission of Patent Trademark Box PCT Washington, D.C. 20531 Facsimile No. NOT APPLICABLE</p> | | <p>Authorized officer <i>John R. BRUCE BREWNER</i> Telephone No. (703) 308-1907</p> | | | | | | | | | |

フロントページの続き

(72)発明者 ナカガワ ユミ
 アメリカ合衆国94708 カリフォルニア州
 ケンシントン, スタンフォード アベニ
 ュー 247